



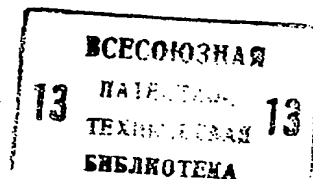
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1432048** **A1**

(51)4 С 07 С 53/02, 51/09, В 01 J 31/10

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 4075113/23-04

(22) 06.06.86

(46) 23.10.88. Бюл. № 39

(72) В.П.Скачко, М.Д.Гашук,
М.К.Старчевский, Ю.А.Паздерский
и И.Я.Моисеев

(53) 547.291.07(088.8)

(56) Патент США № 2373583,
кл. 260-542, опублик. 1945.

Авторское свидетельство СССР
№ 841248, кл. С 07 С 53/00, 1979.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МУРАВЬИНОЙ
КИСЛОТЫ

(57) Изобретение касается производст-
ва низших кислот, в частности полу-
чения муравьиной кислоты, используе-
мой в синтезе активных веществ в цел-

люлозно-бумажной промышленности и
для травления сталей. Процесс ведут
ацидолизом метилформата уксусной
кислотой в присутствии катализатора -
сополимера тетрафторэтилена и пере-
фтор-3,6-диокса-4-метил-7-октенсуль-
фоокислоты, объемной емкостью 0,7-
1,2 мг-экв/г при 80-140°С. Эти усло-
вия повышают производительность про-
цесса по муравьиной кислоте в 2 раза,
т.е. до 416,3 г/ч с 1 л реакционного
объема при в 2 раза меньшем расходе
катализатора по сравнению с исполь-
зованием КУ-2. Производительность с
1 кг катализатора составляет 115,1 г/ч
т.е. в 4.6 раза выше, чем в известном
случае. 2 табл.

(19) **SU** (11) **1432048** **A1**

Изобретение относится к органическому синтезу, конкретно к усовершенствованному способу получения муравьиной кислоты, которая используется в синтезах фармацевтических препаратов, применяется в качестве консерванта кормов животноводства, инсектицида в пчеловодстве, в целлюлозно-бумажной промышленности и для травления стальных.

Целью изобретения является повышение производительности процесса за счет применения нового гетерогенного катализатора.

Реакцию метилформиата с уксусной кислотой ведут при 80-140°C, давлении паров реагентов 5-28 атм, в присутствии 60-171,5 г/л реакционного объема перфторированного сульфокатионита, представляющего собой сополимер тетрафторэтилена и перфтор-3,6-диокса-4-метил-7-октенсульфокислоты эквивалентной массой 800-1250 и обменной емкостью 0,7-1,2 мг-экв/г катионита. Мол.м. сополимера 80000-125000 у.е. Ввиду более высокой активности применяемого катализатора сьем муравьиной кислоты с 1 л реакционного объема в реакции метилформиата с уксусной кислотой при 80°C возрастает до 416,3 г/ч при почти вдвое низшей концентрации катионита и удельном расходе реакционной смеси 14,79 кг/кг катализатора.

Применение в качестве катализатора термически стабильного перфторированного сульфокатионита открывает возможности дальнейшей интенсификации процесса ацидолиза метилформиата уксусной кислотой путем повышения температуры в зоне реакции.

Применение высокоактивного катализатора позволяет снизить его концентрацию в реакционной смеси, тем самым снизить гидравлическое сопротивление слоя гетерогенного катализатора и повысить удельный расход реакционной смеси до 14,79-19,74 кг/кг катализатора.

Предлагаемый способ получения муравьиной кислоты обладает всеми преимуществами известного способа и гетерогенно-каталитических процессов: простотой аппаратного оформления, легкостью выделения катализатора из реакционной смеси. Разделение продуктов реакции после выделения катализатора осуществляют простой ректифика-

цией в трехколонном комплексе: в первой колонне продукты ацидолиза метилформиата разделяют на эфирную и кислотную фракции, во второй - из эфирной фракции выделяют метилформиат и товарный метилацетат, в третьей - ректификацией кислотной фракции получают целевой продукт (муравьиную кислоту) и непрореагировавшую уксусную кислоту, возвращаемую в реактор ацидолиза.

Применяемый в качестве катализатора перфторированный сульфокатионит - сополимер тетрафторэтилена и перфтор-3,6-диокса-4-метил-7-октенсульфокислоты, получают согласно известной методики.

Пример 1 (известный). Реакцию ацидолиза метилформиата уксусной кислоты проводят в цилиндрическом металлическом термостатируемом реакторе диаметром 25 мм, высотой 300 мм (объем 0,147 л). Разделение продуктов осуществляют ректификацией.

Реактор заполняют активированным сульфокатионитом КУ-23, на базе дивинилбензолстирольного сополимера (48,4 г) и термостатируют при 80°C. В нижнюю часть реактора под слой катионита непрерывно подают 58,5 г/ч (0,975 моль/ч) метилформиата и 65,0 г/ч (1,083 моль/ч) уксусной кислоты. В верхней части реактора устанавливается давление 4,0 атм.

Из верхней части реактора отводят 123,5 г/ч смеси, содержащей согласно газохроматографическому анализу: 42,1 мас.% (0,7 моль/ч) метилацетата; 26,2 мас.% (0,7 моль/ч) муравьиной кислоты; 18,5 мас.% (0,39 моль/ч) уксусной кислоты; 13,2 мас.% (0,27 моль/ч) метилформиата.

Смесь после ацидолиза разделяют ректификацией в системе трех колонн на отдельные компоненты.

Основные технологические параметры разделения смеси ацидолиза приведены в табл. 1.

Сьем муравьиной кислоты с 1 л реакционного объема равен 216,9 г/ч, производительность 1 кг катализатора по муравьиной кислоте равна 658,6 г/ч.

Удельный расход реакционной смеси равен 2,55 кг/кг катионита за 100 ч, механическое разрушение катионита составляет 17 мас.%.

Пример 2. Влияние на реакцию перфторированного сульфокатионита.

Аппаратурное оформление процесса полностью соответствует примеру 1. Реакцию ацидолиза проводят в реакторе диаметром 25 мм, высотой 300 мм (объем 0,147 л). Продукты реакции метилформиата с уксусной кислотой разделяют ректификацией в трех колоннах: первичного разделения продуктов на эфирную и кислотную фракции (1, табл. 2), разделения эфиров (2, табл. 2) и кислот (3, табл. 2).

В реактор загружают 25,2 г перфторированного сульфокатионита (сополимер тетрафторэтилена и перфтор-3,6-диокса-4-метил-7-октенсульфокислоты) обменной емкостью 0,7 мг-экв/г катионита. Средний размер частиц катионита 2,7 мм.

Реактор термостатируют при 80°C и подают под слой катионита смесь - 181,8 г/ч (3,03 моль/ч) метилформиата и 190,8 г/ч (3,18 моль/ч) уксусной кислоты. В верхней части реактора устанавливается давление 4,2 атм.

Из верхней части реактора выводят 372,6 г/ч смеси, содержащей по данным газохроматографического анализа: 27,05 мас.% (100,8 г/ч) метилформиата; 29,47 мас.% (109,8 г/ч) уксусной кислоты; 26,81 мас.% (99,9 г/ч) метилацетата; 16,67 мас.% (62,1 г/ч) муравьиной кислоты.

Смесь продуктов разделяют ректификацией в системе трех колонн на отдельные компоненты.

Основные технологические параметры разделения смеси ацидолиза приведены в табл. 2.

Выделенные непрореагировавшие метилформиат и уксусную кислоту смешивают с исходным сырьем и возвращают в реактор ацидолиза.

В виде продуктов выделяют 98,4 г/ч метилацетата и 61,2 г/ч муравьиной кислоты.

В примере осуществления предлагаемого способа (пример 2) показано, что применение перфторированного сульфокатионита - сополимера тетрафторэтилена с перфтор-3,6-диокса-4-метил-7-октенсульфокислотой - позволяет достичь более высокую производительность процесса при технологических параметрах, аналогичных известному способу. Съем с литра реакционного объема равен 416,3 г/ч муравьиной

кислоты, что на 91,9% выше, чем по известному способу (216,9 г/ч).

Производительность 1 кг катализатора по предлагаемому способу (2428,6 г/ч муравьиной кислоты) более чем в 3,6 раза выше, чем по известному (658,6 г/ч). Удельный расход реакционной смеси равен 14,79 кг/кг катионита, что значительно выше, чем по известному способу.

Пример 3. Влияние температуры.

Аппаратурное оформление процесса, загрузка катализатора полностью соответствует примеру 2.

Реактор термостатируют при 140°C и под слой катионита подают смесь 245 г/ч (4,08 моль/ч) метилформиата и 252,5 г/ч (4,21 моль/ч) уксусной кислоты.

В верхней части реактора устанавливается давление 28 атм.

Из верхней части реактора выводят 497,5 г/ч смеси, содержащей по данным газохроматографического анализа: 25,75 мас.% метилформиата; 29,06 мас.% метилацетата; 27,16 мас.% уксусной кислоты; 18,03 мас.% муравьиной кислоты.

Стационарный режим работы реактора сохраняют на протяжении 100 ч.

После ректификационного разделения смеси продуктов непрореагировавшие метилформиат и уксусную кислоту смешивают с исходным сырьем и возвращают в реактор ацидолиза. За 100 ч эксплуатации механических изменений катализатора не обнаружено.

В качестве целевого продукта получают муравьиную кислоту (89,6 г/ч). Съем муравьиной кислоты с 1 л реакционного объема составляет 609,2 г/ч. Производительность 1 кг катализатора равна по муравьиной кислоте 3553,5 г/ч. Удельный расход реакционной смеси равен 19,74 кг/кг катионита.

В примере 3 осуществления предлагаемого способа показано, что при повышении температуры реакционной смеси ацидолиза в присутствии перфторированного сульфокатионита значительно повышаются производительность реакционного объема и катализатора. Термическая и механическая стабильность предлагаемого катализатора позволяет повысить температуру до 140°C и тем самым интенсифицировать процесс. Гидравлическое сопротивление слоя

катализатора ниже, чем по известному способу.

Пример 4. Влияние температуры и обменной емкости катионита.

Аппаратурное оформление процесса, загрузка катализатора и технологические параметры соответствуют примеру 2 с тем отличием, что обменная емкость катионита равна 1,2 мг/экв/г и температура реакционной смеси 105°C.

Реактор термостатируют при 105°C и под слой катионита подают смесь 215,6 г/ч (3,59 моль/ч) метилформиата и 237,5 г/ч (3,96 моль/ч) уксусной кислоты. В верхней части реактора устанавливается давление 9,2 атм.

Из верхней части реактора непрерывно выводят 453,1 г/ч смеси, содержащей согласно газохроматографическому анализу: 24,83 мас.% метилформиата; 28,07 мас.% метилацетата; 29,65 мас.% уксусной кислоты; 17,45 мас.% муравьиной кислоты.

После реакционного разделения продуктов получают 78,5 г/ч муравьиной кислоты и 126,3 г/ч метилацетата. Непрореагировавшие метилформиат и уксусную кислоту возвращают в реактор ацидолиза.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при 105°C и обменной емкости перфторированного сульфокатионита 1,2 мг-экв/г достигается более высокая производительность процесса, чем по известному способу. Съем продуктов с 1 л реакционного объема равен 534,0 г/ч муравьиной кислоты и 858,9 г/ч метилацетата, что в 2,4 раза выше, чем по известному способу. Производительность 1 кг катализатора (3115,1 г/ч муравьиной кислоты) в 4,6 раза выше в сравнении с известным способом.

Формула изобретения

Способ получения муравьиной кислоты путем ацидолиза метилформиата уксусной кислотой в присутствии сульфокатионита в качестве катализатора при повышенной температуре и давлении, отличающийся тем, что, с целью повышения производительности процесса, в качестве сульфокатионита используют сополимер тетрафторэтилена и перфтор-3,6-диокса-4-метил-7-октенсульфокислоты с объемной емкостью 0,7-1,2 мг-экв/г, и процесс ведут при 80-140°C.

Таблица 1

Колонна	Поток	Состав потока, моль/ч				Давление	Флегмовое число	Температура °C
		Метилформиат	Метилацетат	Уксусная кислота	Муравьиная кислота			
	Питание	0,272	0,700	0,380	0,700	1,0	-	80
1	Дистиллят	0,280	0,692	-	-	1,0	1,6	48
	Кубовая смесь	-	-	0,387	0,693	1,2	-	112
	Питание	0,280	0,692	-	-	2,1	-	48
2	Дистиллят	0,280	-	-	-	2,0	2,3	51
	Кубовая смесь	-	0,692	-	-	2,2	-	78
3	Питание	-	-	0,387	0,693	1,2	-	112
	Дистиллят	-	-	-	0,693	1,0	2,3	101
	Кубовая смесь	-	-	0,387	-	1,3	-	125

Т а б л и ц а 2

Колонна	Поток	Состав потока, моль/ч				Давление	Флегмовое число	Температура °С
		Метил-формат	Метил-ацетат	Уксусная кислота	Муравьиная кислота			
1	Питание	1,68	1,35	1,83	1,35	1,0	-	80
	Дистиллят	1,70	1,33	-	-	1,0	1,6	42
	Кубовая смесь	-	-	1,85	1,33	1,3	-	117
2	Питание	1,70	1,33	-	-	2,1	-	42
	Дистиллят	1,70	-	-	-	2,0	2,0	51
	Кубовая смесь	-	1,33	-	-	2,2	-	78
3	Питание	-	-	1,85	1,33	1,2	-	117
	Дистиллят	-	-	-	1,33	1,0	2,5	101
	Кубовая смесь	-	-	1,85	-	1,3	-	125

Редактор Г.Волкова Составитель А.Евстигнеев Техред Л.Сердюкова Корректор Г.Решетник

Заказ 5389/18 Тираж 370 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4